

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 52[1977]-122281

Job No.: 549-94272

Ref.: 202531/PALL

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 52[1977]-122281

Int. Cl. ² :	B 01 D 13/00
Sequence No. for Office Use:	7433-4A
Filing No.:	Sho 51[1976]-36346
Filing Date:	April 1, 1976
Publication Date:	October 14, 1977
No. of Inventions:	1 (Total of 4 pages)
Examination Request:	Not filed

METHOD FOR THE REMOVAL OF MEMBRANE CONTAMINANTS

Inventors:	Teruyoshi Tsukamoto 1-13 Fujigaoka Fujizawa Hideo Sekino 1-11-54 Hamatake Chigasaki
Applicant:	Ebara Infilco Co., Ltd. 11-1 Hanedaasahi Otaku, Tokyo
Agent:	Masahiro Shiozaki, patent attorney

[Amendments have been incorporated into the text of the translation.]

Claims

1. A method for the removal of membrane contaminants, characterized in that, in removing contaminants adhered to a permeable membrane, in a process of passing a solution containing organic and inorganic matter through the permeable membrane under pressure and separating the residual solution at the membrane top surface and the permeated solution on the

membrane bottom surface, the pressure exerted on the membrane surface is essentially released to keep the membrane immersed for a certain period, the membrane surface is contacted with an enzyme agent or enzyme-containing detergent or enzyme and detergent.

2. The method for the removal of membrane contaminants described in Claim 1, wherein the membrane surface is cleaned with a solution mixed with a gas during or before keeping the membrane immersed for a certain period of time.

3. The method for the removal of membrane contaminants described in Claim 1 or 2, wherein the membrane is kept immersed for at least 1 h.

Detailed explanation of the invention

The present invention concerns a method for the removal of contaminants that adhere to the membrane surface in the process of passing a liquid containing organic and inorganic matter through a permeable membrane under pressure then separating the residual liquid on the membrane top surface and the permeated liquid on the membrane bottom surface.

The technology of separating insoluble matter and soluble matter using a permeable membrane has been used for a long time. Recently, membranes used in such technology have been synthesized artificially, and a relatively wide range of membrane permeation has become available. This technology has shown the possibility of application in environmental pollution problems. According to this technology, in addition to insoluble matter in liquids, depending on the membrane properties, separation of dissolved matter such as organic and inorganic matter ranging in size from molecules to ions has become possible, making application of this technology in various purposes possible. However, in separating soluble and insoluble matter, contamination of the membrane is unavoidable, and handling this has become a very important task. In treating organic matter, especially colloidal organic matter, even with loose membranes, membrane contamination occurs readily. In the case of tight membranes, inorganic contaminants are deposited on the membrane surface. Such membrane contaminants lower the permeation rate of the membrane, leading to reduced efficiency in removing soluble matter and degradation of the membrane itself. Countermeasures for this include coagulation, precipitation and filtration in advance to remove organic and inorganic insoluble matter that are contamination sources; removal of soluble organic matter by adsorption and decomposition, especially colloidal organic matter by adsorption on activated carbon, ozone oxidation, chlorine oxidation, light treatment, etc. Still, membrane contamination cannot be avoided. Especially, since soluble inorganic matter and stable organic matter are not removed, as far as concentration is done by the membranes, membrane contamination cannot be avoided.

Membrane contamination reduces water permeation through the membrane and also the efficiency of removing solutes, thus membranes have to be cleaned. Tubular and flat membrane

modules are often flushed with water to achieve good cleaning efficiency, while the cleaning efficiency is poor in the case of hollow fibers and spiral membrane modules, because of their morphology. In addition to such physical cleaning, chemical cleaning, such as cleaning with enzymatic detergents, can be used to remove organic acids such as citric acid, etc., chelating agents such as EDTA, etc. However, they are not effective for membranes contaminated by colloidal organic matter.

It is an object of the present invention to remove especially difficult colloidal organic matter effectively and also inorganic contaminants with effective restoration of the membrane performance.

The present invention is characterized in that, in removing contaminants adhered to a permeable membrane in a process of passing a solution containing organic and inorganic matter through the permeable membrane under pressure and separating the residual solution on the membrane top surface and the permeated solution on the membrane bottom surface, the pressure exerted on the membrane surface is essentially released to keep the membrane immersed for a certain period, the membrane surface is contacted with an enzyme agent or enzyme-containing detergent, or enzyme and detergent and further characterized in that the membrane surface is cleaned with a solution mixed with a gas during or before keeping the membrane immersed for a certain period of time.

In the present invention, the liquid in which the membrane is to be immersed for a certain period may be the liquid remaining on the membrane top surface in the membrane treatment, or soft water which may contain surfactant or surfactant-containing detergent at the highest temperature without damaging the membrane properties. The immersion time should be at least 1 h. The membrane may be immersed in a nonflowing or flowing liquid.

Next, the membrane surface is cleaned with enzyme agents, enzyme-containing detergents or cleaners containing enzyme and detergent. The enzyme may be a protease or pepsinase which hydrolyzes proteins, amylase which hydrolyzes sugars, cellulose, lipase which hydrolyzes lipids, etc. While the liquid temperature is preferably as high as possible without damaging the membrane, the temperature should be determined taking the enzyme activity and membrane heat resistance into account. The liquid property has to be in a certain range with respect to the enzyme agent and should be controlled according to the acid and alkali resistance of the membrane. The chemicals used for such control may be alkalis such as soda lime, potash, sodium hydroxide, potassium hydroxide, ammonia water, etc. and acids such as organic acids, mineral acids, etc. The detergents may be commercially available household detergents and other detergents and also enzyme-containing detergents. Such detergents can be used as solutions, and in obtaining such solutions, the detergents may be dissolved in the immersion solutions for the membrane. In using such detergent solutions, the membrane top surface is allowed to stand in

contact with the detergent solution for a long period of time, then the solution is allowed to flow over the membrane surface under a low pressure, or flow washing alone may be used. In the case of cleaning the membrane surface with a nonflowing cleaning solution, the cleaning time is from several hours to 10 h, and the flow cleaning time is from several hours to 10 h. Depending on the degree of contamination, cleaning for about 30 min results in sufficient restoration of membrane performance.

According to the present invention, in removing the membrane contaminants, first, the membrane surface is kept immersed without any added pressure for a certain period of time, while cleaning is done with gas-liquid mixture, followed by cleaning the membrane surface by contacting with enzyme agents or enzyme-containing detergents, or cleaning agents combining enzymes and detergents for effective removal of colloidal organic contaminants as well as inorganic contaminants with efficient restoration of membrane performance.

Next, the present invention is explained with examples.

Application Example 1

Sewer water from secondary treatment was sand-filtered, treated with activated carbon and passed through a tubular reverse osmosis cell under a pressure of 21 kgf/cm² at 25-27°C. After 2000 h of operation with a 5-fold volume concentration, the residual concentrate at the membrane top surface was forced out with soft water. The membrane top surface was allowed to stand in contact with soft water for 3.5 h then cleaned in a 3-h circulation with flowing enzyme detergent, 2 g/L alcozyme solution (pH 7.21/27°C, citric acid) at 33-34°C, under a pressure of 0.2 kgf/cm² and at a flow rate of 0.5-1 m/sec.

To determine the membrane performance, the original water used in the operation was passed through the same reverse osmosis cell at 25°C under a pressure of 21 kgf/cm², and the membrane properties were examined by permeate and electric conductivity, with the permeate being an index based on 100 before the start of operation (same in other examples):

Before operation:	100
After 2000 h of operation	89
After cleaned by the invention	100

Application Example 2

After passing through a tubular reverse osmosis cell for 2000 h under the conditions of Application Example 1, the residual solution on the membrane top surface was expelled with soft water, then air was passed through the cell at a rate of 25 L/min together with 1.5 L-min of soft water for 2 min, during which the system inner pressure was 0-0.3 kgf/cm². Then, the air and soft water were stopped at the same time. The system pressure was suddenly dropped to 0 kgf/cm²

and kept there for about 15 sec, then only soft water was passed at 0-0.3 kgf/cm² for 2 min. This cycle was repeated 5 times.

Next, alcozyme was added to soft water to obtain a 2 g/L alcozyme solution (pH: 7.47/28°C, citric acid) which was used for cleaning similarly as in Application Example 1.

Results are given below.

	Permeate	Salt removal
Before start of operation	100	50.2%
After 2000 h of operation	86	47%
After cleaning by the invention	100	49.7%

The enzymatic detergent Biz can also be used with similar results as with the alcozyme. Enzyme agents mixed with commercially available synthetic detergents also give similar results.

JP 52-122281. pdf

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭52-122281

⑪Int. Cl.
B 01 D 13/00

識別記号
1 0 2

⑫日本分類
13(7) D 42

庁内整理番号
7433-4A

⑬公開 昭和52年(1977)10月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭膜汚染物の除去方法

⑮特 願 昭51-36346

⑯出 願 昭51(1976)4月1日

⑰発 明 者 塚本輝嘉

藤沢市藤ヶ岡1丁目13番地

⑱発 明 者 昔展英夫

茅ヶ崎市浜竹1丁目11の54

⑲出 願 人 荏原インフィルコ株式会社

東京都大田区羽田旭町11番1号

⑳代 理 人 弁理士 塩崎正広

明 細 書

1 発明の名称

膜汚染物の除去方法

2 特許請求の範囲

1 有機、無機性物質を含有する液を、圧力を駆動力として透過膜に通液し、膜表面側滞留液と膜裏面側透過液とに分離する処理によつて透過膜面に付着した汚染物を除去するに当り、該膜表面にかかる圧力を実質的に開放し、一定時間膜を浸液状態に保持したのち、該膜面に酵素剤あるいは酵素含有洗剤、または酵素および洗剤を接触せしめることを特徴とする膜汚染物の除去方法。

2 前記一定時間膜を浸液状態に保持する間またはその前にガス体を流入した液により膜面洗浄を行なう特許請求の範囲1記載の膜汚染物の除去方法。

3 前記膜を浸液状態に保持する時間を少なくとも1時間とする特許請求の範囲1又は2記載の膜汚染物の除去方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、有機、無機性物質を含有する液を、圧力を分離の駆動力として透過膜に通液し、膜表面側滞留液と膜裏面側透過液とに分離する処理において、必然的に膜面に付着する汚染物質を除去する方法に関するものである。

透過膜を利用した不溶性固形物、可溶性固形物の分離技術はかなり古くから検討されてきた技術であるが、最近この技術に使用する膜が人為的に合成され、しかも比較的高い透過速度が得られる膜が入手可能となり、その技術が最近の環境汚染問題対策に利用できる可能性を秘めていることから脚光を浴びるに至つた。この技術によると、液中の不溶性固形物は当然のこと、膜の性能を利用して溶解固形物、例えば有機物、無機物など分子サイズからイオンサイズに至る

特許第52-122251号

まで分離することが可能であるため、種々の目的に利用される可能性がある。しかしながら、膜によつて溶存物、不溶物を分離する以上、膜の汚染は必然的に起こり、その対策は重大課題である。特に有機物質、なかでもコロイド性有機物質を含有する液を処理する場合に、たとえルーズな膜を使用しても膜汚染は容易に起こり、タイトな膜を使用するとさらに無機性汚染物も析出して膜面に付着する。かかる膜汚染が起ると、膜透過流量が低下したり可溶性固形物の除去率が低下し、さらに熟化すると膜自体の劣化をも起こす。その防止策として、あらかじめ液中の汚染源となる有機、無機性の不溶性固形物を凝集沈殿、濾過により除去すること、あるいは活性炭による吸着、オゾン酸化、塩素酸化、光学的処理等によつて溶解性有機物、特にコロイド性有機物の吸着除去、分解などの操作を行なつても、膜汚染を避けることはできない。特に可溶性無機塩類、安定な有機質は除去し得ないので、膜において濃縮が行なわれる限

り膜の汚染は起こるものである。

膜汚染が起ると、膜透過水量が低下し、また溶質の除去率も低下するので、これを洗浄して除去しなければならない。管型膜、平板膜モジュールは、水によるフラッシング洗浄が比較的多く行われ、洗浄効率もよいが、中空糸膜、スパイラル型膜モジュールはその構造からして洗浄効率は悪い。またかかる物理的洗浄の他に薬剤による化学洗浄、例えば酵素洗剤による洗浄、くえん酸などの有機酸、EDTA等のキレート剤による洗浄が行われるが、コロイド性有機物による膜汚染に対しては効果が少ない。

本発明は、特に除去困難なコロイド性有機物を効果的に除去すると共に無機性物質による汚染物をも効果的に除去し、膜性能を高率に回復させることを目的とするものである。

本発明は、有機、無機性物質を含有する液を、圧力を駆動力として透過膜に透過し膜表面側を留液と膜裏面側透過液とに分離する処理によつて透過膜面に付着した汚染物を除去するに当り、

該膜表面にかかる圧力を実質的に開放し、一定時間膜を浸液状態に保持したのち、該膜面に酵素剤あるいは酵素含有洗剤、または酵素および洗剤を接触せしめることを特徴とし、さらに前記浸液状態に保持する間又はその前にガスを混入した液により膜面洗浄を行うことを特徴とするものである。

そして、本発明において膜を一定時間浸液状態に保持するための液としては、膜処理において膜表面側に残留した液でも、淡水を使用してもよく、またこれに界面活性剤あるいはそれを含む洗剤を溶し込んで使用してもよく、液温は膜特性を損なわない限り高い温度が望ましく浸液時間は少なくとも1時間を必要とする。また浸液状態としては、膜を液中に浸液静置しても、液が流動状態においてもよい。

ないて膜面を酵素剤あるいは酵素含有洗剤、または酵素および洗剤を含む洗浄剤によつて洗浄するわけであるが、酵素剤としては蛋白質分解系酵素のプロテアーゼ、ペプシンナーゼ、細胞

分解系酵素のアミラーゼ、セルラーゼ、脂質分解系酵素のリパーゼなどで、液温は膜に支障なき限り高い方が好ましいが、酵素の賦活性と膜の耐熱性などを考慮して決定される。またその散性も酵素剤によつて適当な範囲があり、膜の耐アルカリ性力、耐酸性力によつて適当に調整する必要がある。その調整のための薬剤としては、アルカリ剤として消石灰、生石灰、苛性ソーダ、苛性カリ、アンモニア水などがあり、酸剤としては有機酸、鉱酸などが利用される。また洗剤としては市販の家庭用その他の洗剤は勿論、酵素を含有する酵素洗剤を利用することができる。これらの洗浄剤は溶液として使用するが、その溶液を得る場合、前記膜の浸液液中にこれら洗浄剤を溶解して洗浄液とするも、あるいは別途に調整するもよい。しかしてこれら洗浄液を使用するに当つては、長時間膜表面側をこの洗浄液に浸液静置したのち、低圧で膜面を流動洗浄するも、あるいは静置することなく流動洗浄するもよく、膜面に洗浄液を浸液静置する場合の

特開昭52-122281(3)

時間はおよそ数時間乃至10時間であり、また流動させて洗浄する時間は数時間乃至10数時間程度で、汚染度によつては30分程度でも十分に膜性能を回復させることができる。

このように本発明は、膜面汚染物を除去するに際して、先ず膜膜面にかかる圧力を実質的に開放したのち一定時間膜を浸漬状態に保持し、場合によつてその間にガスを混入してガスー液による洗浄を行ない、しかるのち酵素剤あるいは酵素含有洗剤、または酵素および洗剤を膜面に接触させて洗浄するものであるから、コロイド性有機汚染物は勿論のこと無機性汚染物質をも効果的に除去し、膜性能を高率に回復させることができるものである。

次に本発明の実施例を示す。

実施例 1

下水の二次処理水を砂濾過し、さらに活性炭処理した処理水を、25～27℃で21kgf/cm²の加圧下に管型内式逆浸透圧セルに通液した。濃縮水を体積比で5倍とし、2000時間運転後

膜液面側の浸漬液を炭水で押し出し排除した。炭水に浸漬静置35時間後、別途調整しておいた酵素洗剤アルコザイム2g/L (pH7.21/27℃にクエン酸でpH調整) 溶液を33～34℃に加熱し、0.2kgf/cm²の低圧で0.5乃至1m/secの流速で膜面を流動させて3時間循環洗浄した。

かくて膜性能を知るために、運転において使用した原水を温度25℃、圧力21kgf/cm²で同逆浸透圧セルに通水し、膜透過量と電気伝導率によつて膜特性を調べ、膜透過量については運転開始直前の量を100として指数をもつて示す(以下の実施例においても同様)と、次の通りであつた。

運転開始前	100
2000時間運転後	88
本発明法で洗浄後	100

実施例 2

実施例1と同様の条件で2000時間管型逆浸透圧セルに通水したのち、炭水をもつて膜面液

留液を排除し、これに空気25L/min、炭水15L/minの比で2分間セル内に通した。この間系内圧は0～0.3kgf/cm²であり、次にこの空気と炭水を同時に停止し、系内圧を0kgf/cm²に急激に低下させた。この間約15秒であつた。次に炭水のみを0～0.3kgf/cm²で2分間流通させ、これを1サイクルとして5サイクル実施した。

次に炭水浸漬のまま5時間静置したのち、炭水中にアルコザイムを投入し、アルコザイム2g/L (pH7.47/28℃、クエン酸によつてpH調整) 溶液を調製し、実施例1と同様の方法で洗浄した結果は次の通りであつた。

	膜透過水量	塩の除去率
運転開始直前	100	50.2%
2000時間運転後	88	47%
本発明法で洗浄後	100	49.7%

なお、その他酵素洗剤としてピズも利用することができ、アルコザイムと同様の効果が得られ、また酵素剤として市販の合成洗剤を混合して使用しても同様の効果が得られた。

手 続 補 正 書

昭和52年05月22日

特許庁長官 片 山 石 郎 様

1. 事件の表示

昭和51年特許願第036346号

2. 発明の名称

膜汚染物の除去方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区羽田旭町11番1号

名 称 (040) 荏原インフィルコ株式会社

代表者 吉 原 一 郎

4. 代 理 人 〒101

住 所 東京都千代田区西神田2丁目3の18

石坂ビル二階一号室

氏 名 (6583) 弁護士 松 崎 正 広

電話 東京(252) 5857

5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

特開 52-122281(4)

7. 補正の内容

(1) 明細書第9頁第8行

「次に炭水 したのち、該」を
削除します。

(2) 同第9頁第9行の文頭に

「次に」を加入します。

以 上